

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-062801

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

G03C 7/42

G03C 7/00

G03C 7/00

(21)Application number : 08-214315

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1994

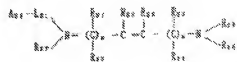
(72)Inventor : KOJIMA TETSUO
YOSHIKAWA SUSUMU
OKADA HISASHI
FUJITA YOSHIHIRO

(54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent desilverizing property and to reduce bleaching fogging by incorporating a specific iron (III) complex salt in a bath having bleaching ability and a specific compound in a bath having fixing ability.

CONSTITUTION: At least one of the iron (III) complex salts expressed by formulas I, II or the like is incorporated in W bath having bleaching ability and at least one of compounds expressed by a formula, RSO₂OM (in the formula, R represents an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, M represents hydrogen atom or a cation group) in a bath having fixing ability. In formulas I and II, R11 represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, X represents -C(=X11)-N(Ra)-Rb, -ORj or a heterocyclic group, each of L11, L12 and L21 represents a bivalent joining group containing an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group and/or a group composed of combination with each other, each of A11 and A21 represents COOM, OM or the like, each of R21-R27 represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or the like, each of R28 and R29 represents hydrogen atom, a heterocyclic group, halogen atom or the like, each of (a) and (b) is 0 or 1.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-62801

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| G 0 3 C 7/42 | | | | |
| 7/00 | 5 1 0 | | | |
| | 5 2 0 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 68 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-214315 | (71) 出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)8月17日 | (72) 発明者 | 小島 哲郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 吉川 将 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岡田 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

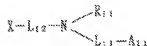
【目的】 脱銀性に優れ、漂白カプリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供すること。

【構成】 特定のアミノポリカルボン酸系などの化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つとチオスルホン酸系化合物を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する溶が下記一般式(1)、(11)、(111)、(1V)または(V)で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する溶が下記一般式(A)の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式(1)

【化1】

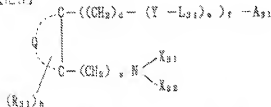


式中、R₁₁は水素原子、脂肪族基又は芳香族基又はヘテロ環基を表す。Xは-C(=X₁₁)-N(R₁₁)-R₁₁、



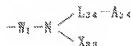
式中、A₁₁は一般式(1)におけるA₁₁と同義である。L₁₁は一般式(1)におけるL₁₁と同義である。R₁₁、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆及びR₂₇は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R₁₁及びR₂₁はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。またR₂₁とR₂₂は連結して環を形成してもよい。a及びbはそれぞれ0又は1を表す。一般式(111)

【化3】



式中、Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yは酸素原子または硫黄原子を表す。d、e、f及びgはそれぞれ0又は1を表す。R₃₁は置換基を表す。hは0～4の整数を表す。hが2～4の複数を表す場合にはR₃₁は同じであつてもよく異なつてもよい。X₃₁は水素原子又は-L₃₁-A₃₁を表す。X₃₂は-L₃₂-A₃₂又は

【化4】



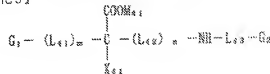
-N(R_c)-C(=X₁₁)-R_d、-SO₂N(R_e)(R_f)、-N(R_g)SO₂R_h、-SR_i、-OR_j又はヘテロ環を表す。X₁₁及びX₁₂はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表す。R_a、R_f、R_i及びR_jはそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R_bはヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R_c、R_e及びR_gはそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R_d及びR_hはそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は-N(R_k)-R_l(R_k及びR_lはR_aと同義である。)を表す。L₁₁及びL₁₂はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二価の連結基を表す。A₁₁はCOOM、PO₃M₂、OM又はSO₃Mを表す。Mは水素原子又はカチオンを表す。一般式(11)

【化2】



を表す。X₃₁は水素原子又は-L₃₁-A₃₁を表す。L₃₁、L₃₂、L₃₃、L₃₄及びL₃₅はそれぞれ一般式(1)におけるL₁₁と同義である。W₁は二価の連結基を表す。A₁₁、A₂₁、A₃₁、A₃₂及びA₃₃はそれぞれ水素原子、COOM、PO₃M₂、OM、SO₃M(Mは水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A₁₁～A₃₃の少なくとも一つはCQOM、PO₃M₂、OM、SO₃Mを表し、またX₃₁が-L₃₁-A₃₁のときにA₃₁が水素原子であることはない。一般式(1V)

【化5】



式中、G₁及びG₂はそれぞれCOOM、PO₃M₂、OM、SO₃M(Mは水素原子又はカチオンを表す。)、メルカプト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミノ基、グアニジノ基又はカルバモイル基を表す。L₄₁、L₄₂及びL₄₃はそれぞれ一般式(1)におけるL₁₁と同義である。m及びnはそれぞれ0又は1を表す。X₄₁は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。M₄₁は水素原子又はカチオンを表す。一般式(V)

【化6】



式中、 A_{01} 及び A_{02} はそれぞれ一般式 (I) における A_{11} と同様である。 L_{01} 及び L_{02} はそれぞれ一般式 (I) における L_{11} と同様である。 B_{01} 、 B_{02} 、 B_{03} 及び B_{04} はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $COOM$ 、 PO_3M_2 、 OM 又は SO_3M (M は水素原子又はカチオンを表す。)を表す。但し、 $B_{01} \sim B_{04}$ の少なくとも一つは $COOM$ 、 PO_3M_2 、 OM 又は SO_3M を表す。

一般式 (A)



式中、 R は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 M は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項2】 定着性を有する溶が前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することとを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式 (B)



式中、 R' は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 M' は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項3】 定着性を有する溶がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することとを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) または (V) で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することとを特徴とする写真用漂白定着組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものであり、詳しくは漂白カブリが少なくなかつ脱色（特に脱補充位）に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理はカラー発色現像過程と銀除去過程からなる。銀除去過程では、発色現像過程で生じた現像産物が酸化作用を有する漂白剤により銀塩に酸化（漂白）され、さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着

剤によって感光層より除去される。（定着）

漂白と定着はそれぞれ独立した漂白工程と定着工程として行われる場合と、漂白定着工程として同時に行われる場合とがある。これらの処理工程の詳細は、ジェームス著「ザ セオリー オブ フォトグラフィック プロセス」第4版 (James, "The Theory of Photographic Process" 4th edition) (1977年)に記載されている。上記の処理工程は、自動現像機により行われるのが一般的である。特に近年ではミニラボと呼ばれる小型の自動現像機が店頭に設置され、顧客に対して迅速な処理サービスが広まっている。こうした背景から、近年特に処理工程の迅速化が強く要望されており、漂白工程、定着工程あるいは漂白定着工程に關しても大幅な迅速化が望まれている。更に、様々な場所で処理が行われるようになったことで、処理廢液の問題が大きくなってきた。

漂白工程において従来から使用されてきたエチレンジアミン四酢酸第二鉄錯塩は酸化力が弱いという根本的な欠陥があり、漂白促進剤の使用等の改良が加えられてきたにもかかわらず、前記の迅速漂白という目標を達成するには至っていない。迅速な漂白を達成する漂白剤としては赤血塩、塩化鉄、臭素酸塩等が知られているものの、赤血塩においては、環境保全上の問題から、塩化鉄においては金属腐食等の取扱上の不便等から、また臭素酸塩においては液の不安定性の問題から、広く使用することができない。従って、取扱いが良く、廢液の排出上の問題のない迅速な漂白を達成する漂白剤が望まれていた。最近そうした条件を満たす漂白剤として、1、3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錯塩が提示されている。しかしながら、この漂白剤を用いた場合は漂白に伴う漂白カブリが生ずるため十分満足できるものではない。一方、定着工程においても写真現像液の補充量を低減することが活発に検討されている。しかし、低補充化が進むにつれてランニング緩液液中に蓄積する銅イオン、ハロゲンイオン（例えば硝酸イオン、臭素イオン、硫酸イオン）の量が増大し、それとともに定着進行が遅くなるということが大きな問題となっており、低補充化した際にも定着遅れがない液組成が望まれている。この点を改良するために従来から定着剤にチオシアン酸イオン（例えばチオシアン酸モノニウム、チオシアン酸ナトリウム）を添加することが行われているが、定着遅れが十分に改良されなかったり、チオシアン酸イオンの腐蝕への影響が懸念されることから、良好な素材が望まれている。この漂白剤と定着剤は迅速化の観点からカラー印刷機の処理等では漂白定着浴として同一浴で使用されている。ここで用いられる漂白剤は通常エチレンジアミン四酢酸第二鉄錯塩である。近年迅速化をさらに進めるため、酸化力のもっと高い（酸化還元電位の高い）1、3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錯塩のような酸化剤が漂白定着浴中で使われるようになってきた。しかし、漂白定着浴中でも前述の漂白カブリが大きいことや、漂白定着浴化した

ためにチオ硫酸塩の酸化劣化から大きくするために実用上十分とはいえない。この問題は、近年低補光化が進むにつれて致命的な欠陥となってきた。従って、上記問題点を解決する漂白剤と定着剤の開発およびそれを用いた処理組合物、処理方法が強く望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の第1の目的は脱色性に優れた処理組合物及びこれによる処理方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、漂白力ブリの少ない処理組合物及びこれによる処理方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的は以下の処理方法および処理組合物により達成された。

(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する溶が下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) または (V) で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する溶が下記一般式 (A) の少なくとも一つ化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式 (I)

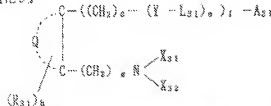
【0005】



【0008】 式中、 A_{21} は一般式 (I) における A_{11} と同義である。 L_{21} は一般式 (I) における L_{11} と同義である。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 R_{28} 及び R_{29} はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。また R_{21} と R_{22} は連結して環を形成してもよい。 a 及び b はそれぞれ0又は1を表す。一般式 (III)

【0009】

【化9】



【0010】 式中、Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yは酸素原子または硫黄原子を表す。 d 、 e 、 f 及び g はそれぞれ

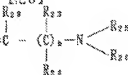
【化7】



【0006】 式中、 R_{11} は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 X は $-C(=X_{11})-N(R_a)-R_b$ 、 $-N(R_c)-C(=X_{12})-R_d$ 、 $-SO_2NR_e(R_f)$ 、 $-N(R_g)SO_2R_h$ 、 $-SR_i$ 、 $-OR_j$ 又はヘテロ環を表す。 X_{11} 及び X_{12} はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表す。 R_a 、 R_f 、 R_i 及び R_j はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 R_b はヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 R_c 、 R_e 及び R_g はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 R_d 及び R_h はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は $-N(R_k)-R_l$ (k 及び l は R_a と同義である。) を表す。 L_{11} 及び L_{12} はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二価の連結基を表す。 A_{11} は $COOM$ 、 PO_3M 、 OM 又は SO_3M を表す。 M は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (II)

【0007】

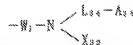
【化8】



れ0又は1を表す。 R_{21} は置換基を表す。 h は0~4の整数を表す。 h が2~4の整数を表す場合には R_{21} は同じであってもよく異なってもよい。 X_{31} は水素原子又は $-L_{32}-A_{32}$ を表す。 X_{32} は $-L_{33}-A_{33}$ 又は

【0011】

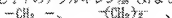
【化10】



【0012】 を表す。 X_{33} は水素原子又は $-L_{35}-A_{35}$ を表す。 L_{31} 、 L_{32} 、 L_{33} 、 L_{34} 及び L_{35} はそれぞれ一般式 (I) における L_{11} と同義である。 W_1 は二価の連結基を表す。 A_{31} 、 A_{32} 、 A_{33} 、 A_{34} 及び A_{35} はそれぞれ水素原子、 $COOM$ 、 PO_3M 、 OM 、 SO_3M (M は水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、 $A_{31} \sim A_{35}$ の少なくとも一つは $COOM$ 、 PO_3M 、 OM 、 SO_3M を表し、また X_{32} が $-L_{35}-A_{35}$ のときに A_{31} が水素原子であることはない。一般式 (IV)

【0013】

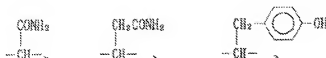
ラポールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばR₁₁などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。また、R_aとR_b、R_cとR_d、R_eとR_f、R_gとR_h、R_kとR_lはそれぞれ連結して環を形成してもよい。L₁₁及びL₁₂で表される二価の連結基としては、炭素数1ないし10の鎖状、分岐又は環状のアルキレン基（好ましくは炭素数1ないし8、より好ましくは炭素数1ないし4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキレン基）、炭素数6ないし18のアリーレン基（好ましくは炭素数6ないし12、より好ましくは炭素数6ないし10、特に好ましくは炭素数6ないし8のアリーレン基）、炭素数7ないし17のアルキレン基（好ましく



は炭素数7ないし13、より好ましくは炭素数7ないし11、特に好ましくは炭素数7ないし9のアルキレン基）、-O-、-S-、-CO-、-NR₆-（R₆は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はビロキシ基）、-SO₂-とアルキレン基又はアリーレン基の組み合わせから成る基が好ましい。更に可能な場合にはこれらの組み合わせでもよい。また、これらの二価の連結基は置換基を有してもよく置換基として例えば、R₁₁の置換基として挙げたものが適用できる。L₁₁、L₁₂の好ましい具体例として以下のものが挙げられ、特にメチレン基、エチレン基が好ましい。

【0022】

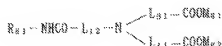
【化13】



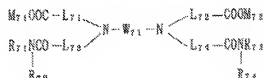
【0023】A₁₁はCOOM、PO₃M₁、OM又はSO₃M（Mは水素原子又はカチオンを表す。）を表し、好ましくはCOOM、PO₃M₁、OMであり、より好

ましくはCOOM、PO₃M₂であり、特に好ましくはCOOMである。Mで表されるカチオンは、有機又は無機のカチオンのいずれでもよく、例えばアルカリ金属

(リチウム、ナトリウム、カリウム、など)、アンモニウム(アンモニウム、テトラエチルアンモニウムなど)、ピリジニウムなどが挙げられる。更に、 R_{11} 、 X 、 L_{11} 、 L_{12} は可能な場合には連結して環を形成してもよい。一般式(1)で表される化合物のうち、好ましくは一般式(VI)



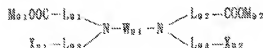
一般式(VII)



一般式(VIII)



一般式(IX)



【0025】式中、 L_{11} 、 L_{12} は一般式(1)のそれぞれと同義である。 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 、 L_{20} 、 L_{21} 及び L_{22} は一般式(1)における L_{11} と同義である。 M_{11} 、 M_{12} 、 M_{13} 、 M_{14} 、 M_{15} 、 M_{16} 、 M_{17} 、 M_{18} 及び M_{19} は一般式(1)における M と同義である。 R_{11} は一般式(1)における R と同義であり、好ましくは炭素数6~12の芳香族基であり、より好ましくは炭素数6~10の芳香族基であり、特に好ましくは炭素数6~8の芳香族基である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は一般式(1)における R と同義であり、好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~6、より

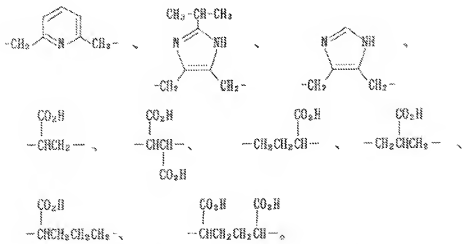
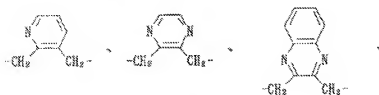
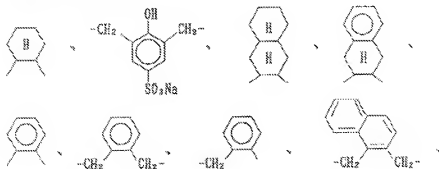
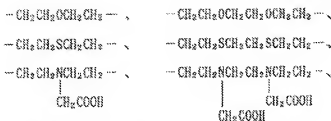
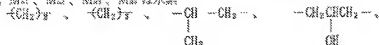
くは下記一般式(VI)、(VII)、(VIII)又は(IX)で表される化合物である。

【0024】

【化14】

好ましくは炭素数1~4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基)である。 X_{11} 、 X_{12} 及び X_{13} はヘテロ環基を表し、好ましくは5~6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が窒素原子である5~6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは置換または無置換のピリジン、イミダゾールである。 W_{11} 及び W_{12} はそれぞれアルキレン基及び/又はアリーレン基を含む二価の連結基を表す。二価の連結基としては、好ましくは炭素数2ないし8のアルキレン基、炭素数6ないし10のアリーレン基、炭素数7ないし10のアラルキレン基、炭素数5~10のシクロアルカン基、ヘテロ環

基、 $-(W^1-D)-$ 、 $-W^2-$ 、 $-(W^1-S)-$
 a ： $-W^2-$ 、 $-(W^1)$ 、 W^2 はアルキレン基、アリーレン
 基、アラルキレン基又はヘテロ環基を表す。 a は 1、
 2 又は 3 を表す。)、 $-W^1-N(D)-W^2-$ (D は
 水素、炭化水素、 $-La-COO$ 、 $-La-PO_3$ 、
 M_{a1} 、 M_{a2} 、 $-La-OH$ 、 $-La-SO_3$ 、 M_{a1} (La は
 炭素数 1 ないし 8 のアルキレン基、炭素数 6 ないし 10
 のアリーレン基、炭素数 7 ないし 10 のアラルキレン基
 又はヘテロ環基を表す。 M_{a1} 、 M_{a2} 、 M_{a3} 、 M_{a4} は水素



原子又はカチオンを表す。)が挙げられ、更にこれらの
 組み合わせでもよい。これらの二種の置換基は置換基を
 有していてもよく、置換基としては例えば一般式 (1)
 における R_{11} の置換基として挙げたものが適用できる。
 W_{11} 、 W_{12} の具体例として例えば以下のものが挙げられ
 る。

【0026】

【化15】

【0027】次に、一般式 (1D) で表される化合物につ いて以下に詳細に説明する。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、

R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈ 及び R₂₉ で表される脂肪族基、芳香族基。ヘテロ環基は一般式 (I) におけるそれらと同義である。R₂₈ 及び R₂₉ で表されるアシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基およびスルフィニル基は炭素数 1 ないし 12 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ないし 8 であり、特に好ましくは炭素数 1 ないし 6 である。R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄ としては水素原子が好ましい。また、R₂₈ と R₂₉ は同一一般式 (X)



【0029】式中、A₂₁、L₂₁、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₇、a 及び b は一般式 (II) のそれらと同義である。L₁₀₁ は L₂₁ と同義であり、A₁₀₁ は A₂₁ と同義である。Z は 5 員または 6 員を形成する非金属原子群を表す。Z で形成される 5 員または 6 員環としては芳香族環 (例えばベンゼン、ナフタレン)、ヘテロ環 (例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、チオフェン、フラン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、キノリン、キノキサリン)、置換アルケン (例えばシクロペンテン、シクロヘキセン) などが挙げられる。また、これらの環は更に他の環と縮環してもよい。Z で形成



【0031】式中、A₂₁、L₂₁、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、a 及び b は一般式 (II) のそれらと同義である。L₁₀₁、L₁₁₁ 及び L₁₂₁ はそれぞれ L₂₁ と同義であり、A₁₀₁、A₁₁₁ 及び A₁₂₁ はそれぞれ A₂₁ と同義であり、Z は一般式 (X) の Z と同義である。次に、一般式 (III) で表される化合物について以下に詳細に説明する。Q は芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Q で形成される芳香族炭化水素基としては、炭素数 5〜20 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 5〜12、特に好ましくは 6〜10 であり、単環であっても更に芳香環やヘテロ環と縮環していてもよいが、単環又は二環のものが好ましい。Q で形成される芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基 (二価の場合にはフェニレン基)、ナフチル基 (二価の場合にはナフチレン基) 等が挙げられる。Q で形成されるヘテロ環基は、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは単環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮環を形成してもよい。ヘテロ環と

ス位にあることが好ましい。更に、R₂₈ と R₂₉ は連結して環を形成してもよい。a 及び b は 0 又は 1 を表し、好ましくは a 及び b のうち少なくとも一方が 1 であり、より好ましくは a、b とともに 1 である。一般式 (II) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (X) で表される化合物である。

【0028】

【化15】

成される環としては、好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、キノリン、キノキサリンであり、より好ましくはベンゼン、イミダゾールである。Q で形成される環は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式 (I) の R₁₁ の置換基として挙げたものが適用できる。一般式 (I) で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式 (XD) で表される化合物である。

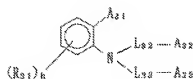
【0030】

【化17】

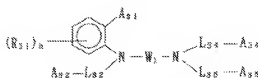
しては、好ましくは 5〜6 員の単環の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が窒素原子である 5〜6 員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環としては、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラジン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドールであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドールであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ピラゾールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば一般式 (I) における R₁₁ など表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。Q はフェニレン基を形成する場合が特に好ましい。Y は酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子である。d、e、f 及び g はそれぞれ 0 又は 1 を表し、好ましくは 0 である。R₃₁ は置換基を表し、置換基としては一般式 (I) における R₁₁ で表される置換基が適用できる。h は 0〜4 の整数を表し、好ましくは 0〜

3、より好ましくは0〜2、特に好ましくは0又は1である。hが2〜4の整数の時、R₃₁は同一又は互いに異なっているように、X₃₁としては—L₃₁—A₃₂が好ましい。X₃₁としては—L₃₁—A₃₃が好ましい。A₃₁、A₃₂、A₃₃及びA₃₄はそれぞれ水素原子、COOM、PO₃M₂、OM、SO₃M (Mは水素原子又はカチオンを表す)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A₃₁〜A₃₅の少なくとも一つはCOOM、PO₃M₂、OM、SO₃Mを表し、またX₃₂が—L₃₂—A₃₃のときにA₃₁が水素原子であることはない。A₃₁〜A₃₅で表されるカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアミノ基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)におけるR₁₁の置換基として挙げたものが通用できる。A₃₁〜A₃₅のカルバモイル基、スルファモイル基としては、無置換のものやアルキル基、アリール基、ヘテロ環で置換されたものが好ましく、置換基を有する場合、炭素数1〜10のものが好ましく、より好ましくは炭素数1〜6、特に好ましくは炭素数1〜4のものである。例えば、カルバモイル基としては、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-(4-スルフェニル)カルバモイル等を挙げることができる。スルファモイル基としては、スルファモイル、N-メチルスルファモイル等を挙げることができる。A₃₁〜A₃₅のアシルアミノ基としては、無置換のアルキルアシルアミノ基や置換基(好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子)で置換されたアルキルアシルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1〜10、更に好ましくは炭素数1〜6、特に好ましくは炭素数1〜3のものである。アシルアミノ基としては、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、1-プロパンアミド、トリフルオロアセチルアミノ等が挙げられる。A₃₁〜A₃₅のアルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基としては、無置換のアルキルアルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基又は置換基(好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子)で置換されたアルキルアルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1〜10、更に好ましくは炭素数1〜6、特に好ましくは炭素数1〜3のものである。アルキルスルホンアミド基としては、メタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド等が挙げられる。A₃₁〜A₃₅のアミノ基としては、無置換のアミノ基、無置換のアルキルアミノ基又は置換基(好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、スルホ基)で置換されたアルキルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1〜10、更に好ましくは炭素数1〜6、特に好ましくは炭素数1〜3のものである。アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基等が挙げられる。A₃₁〜A₃₅としては、COOM、PO₃M₂、OM、SO₃Mが好ましく、より好ましくはCOOM、PO₃M₂であり、特に好ましくはCOOMである。L₃₁、L₃₂、L₃₃及びL₃₄はそれぞれ一般式(I)におけるL₁₁と同義である。W₁で表される二価の連結基は、一般式(VII)におけるW₁と同義である。一般式(III)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(XII)又は(XIII)で表される化合物である。

一般式(XII)



一般式(XIII)



【0033】式中、A₃₁〜A₃₅、L₃₁〜L₃₅、W₁、R₃₁及びhは、一般式(II)におけるそれらと同義である。一般式(III)で表される化合物のうち、より好まし

くは下記一般式(XIV)で表される化合物である。

【0032】

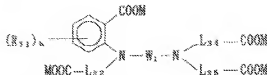
【化18】

くは下記一般式(XIV)で表される化合物である。

【0034】

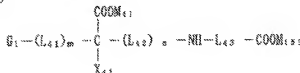
【化19】

……餅式 (XIV)



〔R035〕(I)中、L₁, L₂, L₃, W, R₁, R₂及びHは、一般式(I)におけるそれと同意である。Mは水素原子又はカチオンを表す。即ち—H又は—Hに取っていてもよい。次に、一般式(IV)で表される化合物について以下に詳細に説明する。G：及びG'はそれぞれCOM, PO₃M₂, OM, SO₃M(Mは水素原子又はカチオンを表す。)、メルカプト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルオース基、アミノ基、グアニノ基又はカルボイル基を表す。G₁及びG₂:で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基はそれぞれ一般式(I)におけるR_iで表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同意である。G₃及びG₄:で表されるアルキルオース基、カルボイル基は一般式(I)におけるR_jが付してもよい置換基として挙げたアルキルオース基、カル

一般式(V)



【0037】式中、G、L₁、L₂、L₃、X_n、M_n、m及びnは一般式(I)におけるそれらと同義である。M_nは水素原子又はカチオンを表す。一般式(I)で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式(IV)



一、社会文明



【0039】式中、 L_n 、 M_n 、 X_n 、 m は一般式 (I) におけるそれらと同義である。 L_m 、 L_m は一般式 (IV) における L_n と同義である。 M_{m1} 、 M_{m2} 、 M_{m3} 、 M_{m4} は一般式 (IV) における M_n と同義である。 X_m は一般式 (IV) における X

ルバモイル基と同義である。L₁、L₂及びL₃はそれぞれ一般式(I)におけるL₁と同義である。M及びNはそれぞれO又はIを表す。nとは好ましくは1である。nとは好ましくは4である。X₁は水素原子、脂肪族、芳香族基又はヘテロ環基を表し、X₂で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式(I)におけるR₁で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。X₃とは水素原子が好ましい。一般式(IV)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(XV)で表される化合物である。M₁は水素原子又はカチオンを表す。

100361

【化20】

式 (XV D) 又は (XV I D) で表される化合物である。

[0038]

【生21】

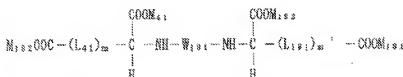
n と同義である。m' は一般式 (IV) における m と同義である。W_m は一般式 (VII) における W_n と同義である。一般式 (IV) で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式 (XVIII) 又は (XIX) で表される化合物である。

000408

— 291 —



— 42 — (111)



【0041】式中、 L_{11} 、 M_{11} 、 m は一般式(IV)におけるそれらと同義である。 L_{12} 、 L_{13} は一般式(I'V)における L_1 と同義である。 M_{11} 、 M_{12} 、 M_{13} 、 M_{14} 、 M_{15} は一般式(IV)における M_1 と同義である。 m は一般式(IV)における m と同義である。 W_{11} は一般式(VI)における W_1 と同義である。

次に、一般式(V)で表される化合物について以下に詳細に説明する。式中、 A_{11} 及び A_{22} はそれぞれ一般式

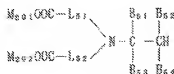
(1) における A_{11} と同義である。 L_{11} 及び L_{22} はそれぞれ一般式 (1) における L_{11} と同義である。 B_{11} 、 B_{22} 、 B_{33} 及び B_{44} はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $COOM$ 、 PO_3M_2 、 OM 又は S ($O=M$ (M は水素原子又はカチオンを表す。)) を表す。

但し、 $B_{31} \sim B_{35}$ の少なくとも一つは $COOM$ 、 PO_3M_2 、 OM 又は $5-O_3M$ を要す。 $B_{31} \sim B_{35}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式(1)における R_1 で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同様である。 $B_{31} \sim B_{35}$ のうち少なくとも一つは $COOM$ 、 PO_3M_2 、 OM であることが好ましく、より好ましくは $COOM$ 、 PO_3M_2 であり、特に好ましくは $COOM$ である。一般式(V)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(X)で表される化合物である。

700421

(4E.23)

..... (33)



一、形式 OXID

4422

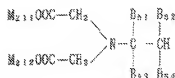
【0049】式中， L_{11} 、 L_{12} 、 L_{21} 、 L_{22} 是二端式

(V) におけるそれらと同義である。Mm、Mm は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XXI) で表される化合物である。

【0044】

142

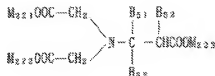
一般式 (XII)



【0045】式中、B₃₁ ~ B₃₄ は一般式 (V) におけるそれらと同義である。M₃₁、M₃₂ は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XXI) で表される化合物である。

[0046]

【批25】

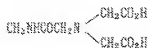


【0047】式中、B_m～B₃₀は一般式(V)におけるそれらと同義である。M₂₂₁、M₂₂₂、M₂₂₃は水素原子又はカチオンを表す。一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)で表される化合物の代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0048】

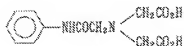
【化26】

I-1.

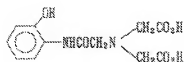


10

I-2.



I-3.

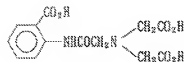


20

I-4.

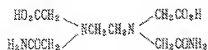


I-5.

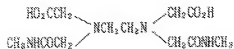


30

I-6.



I-7.

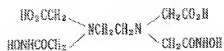


40

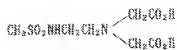
27

28

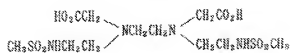
I - 8.



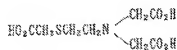
I - 9.



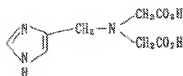
I - 10.



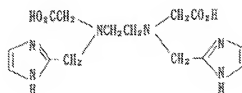
I - 11.



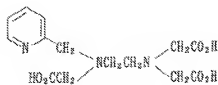
I - 12.



I - 13.



I - 14.

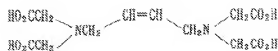


{0050}

40 [化28]

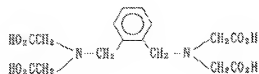
29

II-1.

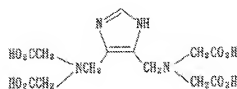


30

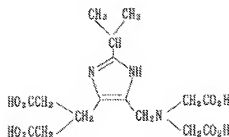
II-2.



II-3.



II-4.

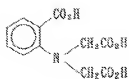


【0051】

【化29】

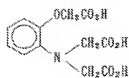
31

III-1.

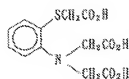


32

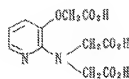
III-2.



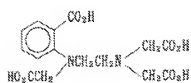
III-3.



III-4.



III-5.



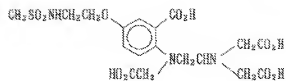
【0052】

【化30】

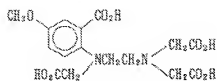
33

34

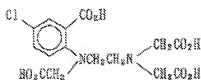
III-6.



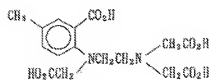
III-7.



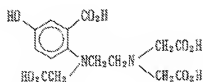
III-8.



III-9.



III-10.

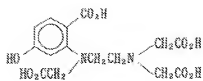


【0053】

【031】

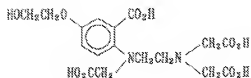
35

III-11.

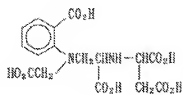


36

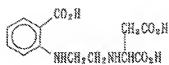
III-12.



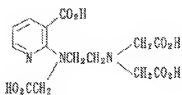
III-13.



III-14.



III-15.

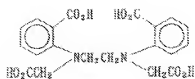


【0054】

【化32】

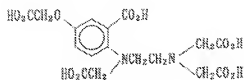
37

III-16.

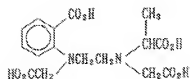


36

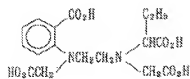
III-17.



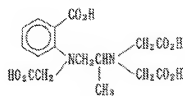
III-18.



III-19.



III-20.



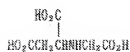
【0055】

【化33】

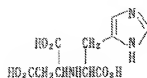
39

40

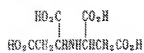
IV-1.



IV-2.



IV-3.



IV-4.



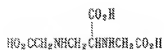
IV-5.



【0056】

【化34】

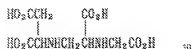
IV-6.



【0057】

【化35】

IV-7.



IV-8.

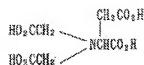


V-1.

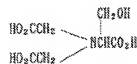
20



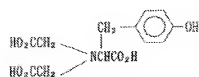
V-2.



V-3.



V-4.



【0058】上記一般式(1)～(V)で表される化合物は、特開平4-22948号、同4-73645号、

同4-73647号、同4-127145号、同4-134450号、同4-174432号、同4-2213

60号、同4-221361号、同4-247067号、同4-247073号、同4-288060号、同5-66527号、同5-113631号、同5-158195号、同5-165159号、同5-165176号、同5-173312号、同5-239003号、同5-303186号、実用新案第5118927号、同5217855号、同5250401号、同5250402号、同5254444号、同5255531号等の記載の合成法で合成できる。

【0050】本発明の金属キレート化合物は処理液1リットル当り、0.05〜1モル含有することで漂白液あるいは漂白定着液の漂白剤として有効である。また、定着液や発色現象と脱銀工程の間の中継浴に少量含有させてもよい。本発明の金属キレート化合物は漂白性を有する処理液に上述のように処理液1リットル当り、0.05〜1モル含有することが有効であり、処理液1リットル当り0.1〜0.5モル含有することが更に好ましい。

【0060】次に本発明の一般式(A)及び(B)について詳細に説明する。一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される置換基は好ましくは、炭素数1〜30のものであって特に炭素数1〜20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラールキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラールキル基としては例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブチル基、3-ペンチニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等である。

【0061】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される芳香族基は好ましくは、炭素数6〜30のものであって、特に炭素数6〜20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等である。

【0062】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される複素環基は、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3〜10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基である。これらは単環状であってもよいし、さらに他の芳香環と縮合環を形成してもよい。複素環基としては、好ましくは5〜6員環の芳香族複素環基であり、例えばピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、ベンズイミダゾリル基、ピリミジン基、ピラゾリル基、イソキノリル基、チアゾリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基等である。

【0063】また、一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される各基は置換されていてもよい。置換基としては以下のものが挙げられる。

【0064】ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、

エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、1-ブチル基、n-オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、2-ブチニル基、3-ペンチニル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基等)、アラールキル基(例えば、ベンジル基、フェニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ピリミジン基、モルホリノ基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-ナフチルオキシ基等)、アミノ基(例えば、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピル基等)、アラルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、無置換ウレイド基、N-メチルウレイド基、N-フェニルウレイド基等)、ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル基、N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル基、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えば、メチル基、トシル基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等)、アラールオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、アラル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、バロイル基等)、アリールオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、リン酸アミド基(例えば、N、N-ジエチルリン酸アミド基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホスホ基、ニトロ基、スルフィニル基、アンモニウム基(例えばトリメチルアンモニウム基等)、ホスホニウム基、ヒドラジウム基等である。これらの基はさらに置換されていてもよい。また置換基が二つ以上あるとき互に同じでも異なってもよい。

【0065】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表されるカチオン基としてはアルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン)、アンモニウム基(例えば、無置換アンモニウム基、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、テトラメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム

45

基)、グアニジニウム基等があげられる。

【0066】一般式(A)において好ましくは、Rは脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(A)においてより好ましくは、Rは炭素数1~6の脂肪族基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(A)において最も好ましくは、Rは炭素数1~6のアルキル基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

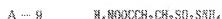
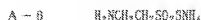
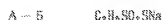
【0067】一般式(B)において好ましくは、R'は脂肪族基、芳香族基であり、M'は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(B)においてより好ましくは、R'は炭素数1~6の脂肪族基、炭素数6~12の芳香族基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(B)において最も好ましくは、R'は炭素数1~6のアルキル基またはカルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アミノ基の少なくとも一つで置換された炭素数6~10のアリール基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0068】以下に本発明の一般式(A)及び(B)の化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

【0069】

【化36】

46



30 【0070】
【化37】

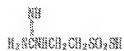
40

47

A-11



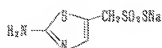
A-12



A-13



A-14



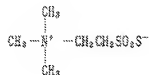
A-15



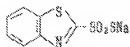
A-16



A-17



A-18



A-19



A-20



【0071】

【化38】

48

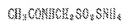
A-21



A-22



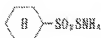
A-23



A-24



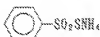
A-25



A-26



A-27



A-28



A-29



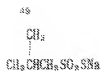
A-30



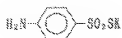
49 【0072】

【化39】

A - 31



A - 32



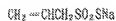
A - 33



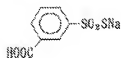
A - 34



A - 35



A - 36



【0073】

【化40】

30

B - 1



B - 2



B - 3



B - 4



B - 5



B - 6



B - 7



B - 8



B - 9



B - 10



【0074】

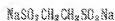
40

【化41】

51

52

B-11

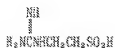


【化 42】

B-21



B-12



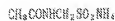
B-22



B-13

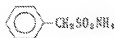


B-23

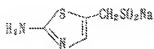


19

B-24



B-14



B-25



B-15



20

B-26



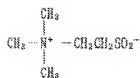
B-16



B-27



B-17

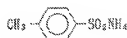


B-28

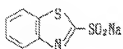


30

B-29



B-18



B-19



B-30



B-20



【0076】

【0075】

40

【化 43】

53

B-31



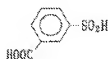
B-33



B-35



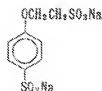
B-36



B-38



B-40



54

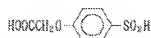
B-32



B-34



B-37



B-39



【0077】一般式(A)で表される化合物はスルホンクロリド化合物とアルカリ金属硫化物、酸化アンモニウム等の硫化物との反応やスルフィン酸化合物と単体硫黄との反応によって合成出来、古くから知られている。例えばジャーナル・オブ・アナリカル・ケミストリー(J. Anal. Chem. USSR)、20巻、179(1950)、ドイツ特許第840、693号(1952)等を参考にして合成する。一般式(B)で表される化合物はスルホンクロリド化合物の還元により合成する方法が一般的であり、還元剤としては亜鉛末、亜硫酸イオン、アルカリ金属硫化物等が用いられる。また、その

他の方法も知られている。また、前述の様に一般(B)の化合物は一般式(A)の化合物の合成中間体としても利用される。一般(B)の化合物の一般的合成方法としては、例えばケミストリー・レビュー(Cem. Rev.)、48巻、69(1951)、オーガニック・シンセシス(Organic Synthesis, Collective Vol. I, 492(1941)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(J. m. Chem. Soc.)、72巻、1215(1950)、1514、50巻792、274(1928)等があげられる。

【0078】本発明における「定着能を有する溶」としては例えば定着溶、漂白定着溶などを挙げることができ、処理プロセスによって様々な組み合わせが可能である。本発明における写真用定着能組成物としては例えば定着液または定着溶に用いられるもの、漂白定着液または漂白定着溶に用いられるものをいう。本発明の一般式

(A) 及び (B) の化合物はそれらのみで用いてもよいが、通常定着剤と併用するとその性能がより顕著に発現出来る。本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物が定着液または漂白定着溶で使用される量は、好ましくは 1×10^{-3} ～ 5 モル/リットルであり、より好ましくは 1×10^{-2} ～ 3 モル/リットルであり、特に好ましくは 1×10^{-2} ～ 2 モル/リットルである。本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物を水洗浴または安定溶に添加することも水洗浴の注漏防止には効果がある。ここで、これらの浴中の濃度としては、前浴の一般式 (A) 及び (B) の化合物濃度の 10^{-3} ～ 0.5 倍が好ましい。

【0079】本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物は他の定着剤と併用して用いてもよい。併用する定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムナトリウム、チオ硫酸カリウムのようなチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムのようなチオシアン酸塩（ロダン塩）、チオ尿素化合物、チオエーテル化合物、メルカプト化合物、メソイオン化合物等をあげることができる。なかでもチオ硫酸塩が好ましい。チオ硫酸塩の好ましい添加量は定着液 1 リットル当たり 0.1 ～ 3 モル、好ましくは 0.5 ～ 1.5 モルである。

【0080】本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合の本発明の化合物の好ましい添加量は定着液または漂白定着溶 1 リットル当たり 0.01 ～ 3 モル、より好ましくは 0.01 ～ 2 モル、最も好ましくは 0.05 ～ 1 モルである。添加量が少ない場合には定着促進効果や漂白安定化効果が小さくなり、また、多すぎる場合には定着液の低温保存時の析出が起きやすくなる。本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合、特に定着能を有する液を低濃度状態で処理した際に銀イオンやハロゲンイオン（特に臭素イオン）が被覆した場合に定着性の向上が顕著である。ここで併用する定着剤がチオ硫酸ナトリウムの場合には一般式 (A) 及び (B) の M 及び M' はナトリウムイオンが好ましく、併用する定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合には一般式 (A) 及び (B) の M 及び M' は無償アンモニウム量が好ましい。

【0081】また、本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物を定着能を有する溶に添加する場合には補充液に一般式 (A) と一般式 (B) の化合物を別々に添加してもよいし、あらかじめ混合した溶液を添加してもよい。前述したように一般式 (A) の化合物は一般式 (B) の

化合物を原料として合成出来るので、特に一般式 (A) 及び (B) の R 及び R', M 及び M' が同一の場合は化合物の合成工程で一般式 (A) 及び (B) の混合液を合成しておいて添加することも可能である。

【0082】本発明の定着能組成物は液体で供給しても、粉末状で供給してもよい。液体で供給する場合は使用液であっても濃縮液であってもよい。本発明の化合物の組み合わせは漂白定着液で用いた場合に、本発明の目的がより顕著に発揮できる。

【0083】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に青感光性層、緑感光性層、赤感光性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性の覆層及び層間に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感光性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光及び赤色光の何れかに感度増大を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感光性層、緑感光性層、青感光性層の順に配層される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感光性層中に異なる感光性層が接されたような設置態様をもとりうる。上記、ハロゲン化銀感光性層の間に及び最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、カバー、D11 R 化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように黄色防止剤を含んでいてもよい。

【0084】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1,121,470 号に高い感度は英特許第 923,045 号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましう用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-200354 号、同 62-200354 号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も近い側から、低感度青感光性層 (RL) / 高感度青感光性層 (BL) / 高感度緑感光性層 (GL) / 低感度緑感光性層 (RL) / 高感度赤感光性層 (RL) / 低感度赤感光性層 (GL) の順、または BL / GL / GL / RL / RL の順、または BL / BL / GL / GL / RL の順等に設置することができる。

【0085】また特開 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も近い側から青感光性層、C11 / R11 / G1 / R1 の順に配列することもできる。また特開 56-25738 号、同 62-200356 号明細書に記載されているように、支持体から最も遠

い面から感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。また特公開49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、3層体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性材中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0086】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができ、ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラーネガフィルム又はカラー反転フィルムの場合には、その写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約3モル％以下の活性化銀を含む、沃臭化銀、沃臭化銀、もしくは沃臭化銀である。特に好ましいのは約2モル％から約2.5モル％までの沃臭化銀を含む沃臭化銀もしくは沃臭化銀である。ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラー印刷紙の場合には、その写真乳剤層に含有されるハロゲン化銀としては、実質的に沃臭化銀を含まない塩化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃臭化銀を含まないとは、沃臭化銀含有率が1モル％以下、好ましくは0.2モル％以下のことをいう。これらの塩化銀乳剤のハロゲン組成については任意の沃臭化銀／塩化銀のものを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲をとることが、塩化銀比率が2モル％以上のものを好ましく用いることができる。迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これらの高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は、90モル％以上が好ましく、95モル％以上が更に好ましい。現象処理液の補充量を低減する目的で、塩化銀含有率が98〜99.9モル％であるような高塩化銀乳剤も好ましく用いられる。

【0087】写真乳剤中のハロゲン化銀結晶は、立方体、六面体、十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状のような規則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの混合形態でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μm

下の微粒子でも投影面積直径が約10μmに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、R.Dと記す）No. 17643（1978年12月）、22〜23頁、

“1. 乳剤製造 (Emulsion preparation and type)”、及び附録 1 8718（1979年11月）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0088】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号及び英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フोटोगラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gatoff, Photographic Science and Engineering) 第14巻248〜257頁（1970年）；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号及び英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダネン、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0089】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感及び分光増感を行ったものを使用する。物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物（カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム、鉄、ルテチウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩など）を導入することもできる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書第18頁右下欄〜第20頁右1欄に記載のものが挙げられる。また、このような工程で用いられる添加剤はR.D. 17643及び同R.D. 18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのR.Dに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0090】

| 添加剤種類 | R.D. 17643 | R.D. 8716 |
|-------------------|------------|-------------------|
| 1 化学増感剤 | 23頁 | 648頁右欄 |
| 2 感度上昇剤 | | 同 上 |
| 3 分光増感剤、 感色増感剤 | 23〜24頁 | 648頁右欄〜 649頁右欄 |
| 4 増 白 剤 | 24頁 | |
| 5 かぶり防止剤 及び安定剤 | 24〜25頁 | 649頁右欄〜 |
| 6 光吸収剤、フ | 25〜26頁 | 649頁右欄〜 |

フィルター染料、
紫外線吸収剤

650頁左欄

| | | |
|----|---------|---------|
| 7 | ステイン防止剤 | 25頁右欄 |
| 8 | 色素画像安定剤 | 25頁 |
| 9 | 硬膜剤 | 26頁 |
| 10 | バインダー | 26頁 |
| 11 | 可塑性、潤滑剤 | 27頁 |
| 12 | 塗布助剤 | 26頁～27頁 |

650頁左～右欄

651頁左欄

同上

650頁右欄

650頁右欄

表面活性剤

| | | |
|----|----------|-----|
| 13 | スタチック防止剤 | 27頁 |
|----|----------|-----|

同上

【0091】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性
能の劣化を防止するために、米国特許4,411,98
7号や同4,435,503号に記載されたホルムアル
デヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添
加することが好ましい。本発明には種々のカラーカプラー
を使用することができ、その具体例は前出のR.D.No.
17643、VII—C—Cに記載された特許に記載され
ている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第
3,933,501号、同4,022,620号、同
4,326,024号、同4,401,752号、同
4,248,961号、特公開58-10739号、英
国特許第1,425,020号、同1,476,760
号、米国特許第3,973,968号、同4,314,
023号、同4,511,649号、欧州特許第24
9,473A号等に記載のものが好ましい。

【0092】マゼンタカプラーとしては5-ヒラゾロン
系及びヒラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特
許第4,310,619号、同4,351,897号、
欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,4
32号、同3,725,064号、R.D.No.24220
(1984年6月)、特開昭60-33552号、RD
No.24230(1984年6月)、特開昭60-43
659号、同61-72238号、同60-35730
号、同55-118034号、同60-185951
号、米国特許第4,500,630号、同4,540,
654号、同4,556,630号、WO(PCT)8
8/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0093】シアンカプラーとしては、フェノール系及
びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,0
52,212号、同4,146,396号、同4,22
8,233号、同4,296,200号、同2,36
9,929号、同2,801,171号、同2,77
2,162号、同2,895,826号、同3,77
2,002号、同3,758,308号、同4,33
4,011号、同4,327,173号、西独特許公開
第3,329,729号、欧州特許第121,365A
号、同249,453A号、米国特許第3,446,6
22号、同4,333,999号、同4,753,87
1号、同4,451,559号、同4,427,767
号、同4,690,889号、同4,254,212

号、同4,296,109号、特開昭61-42658
号等に記載のものが好ましい。

【0094】発色色素の不要吸収を補正するためのカラ
ード・カプラーは、R.D.No.17643のVII—G項、
米国特許第4,163,670号、特公開57-394
13号、米国特許第4,004,929号、同4,13
8,258号、英国特許第1,946,368号に記載
のものが好ましい。また、米国特許第4,774,18
1号に記載のカッピング時に放出された蛍光色素により
発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許
第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色
素を形成する色素プレカサールを離脱基として有す
るカプラーを用いることが好ましい。発色色素が適度な
拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,36
6,257号、英国特許第2,125,570号、欧州
特許第96,570号、西独特許(公開)第3,23
4,533号に記載のものが好ましい。

【0095】ポリマー化された色素形成カプラーの典型
例は、米国特許第3,451,820号、同4,08
0,211号、同4,307,282号、同4,40
9,320号、同4,576,910号、英国特許2,
102,173号等に記載されている。カッピングに
伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本
発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD1
Rカプラーは、前述のRD17643、VII—F項に記
載された特許、特開昭57-151944号、同57-
154234号、同60-184248号、同63-3
7346号、米国特許4,248,962号、同4,7
82,012号に記載されたものが好ましい。現像時に
画像状に遺残剤もしくは現像促進剤を放出するカプラー
としては、英国特許第2,097,140号、同2,1
31,188号、特開昭59-157638号、同59-
170840号に記載のものが好ましい。

【0096】その他、本発明の感光材料に用いることの
できるカプラーとしては、米国特許第4,130,42
7号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,
472号、同4,338,393号、同4,310,6
18号等に記載の多量カプラー、特開昭60-185
950号、特開昭62-24232号等に記載のD1R
レドックス化合物放出カプラー、D1Rカプラー放出カ

61

62

ブルー、D1Rカプラー放出ドレックス化合物もしくはD1Rドレックス放出ドレックス化合物、欧州特許第173、302A号に記載の難燃後褐色色素を放出するカプラー、RDi 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4、553、477号に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4、774、181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0097】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第3,322,027号などに記載されており、水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジ-2-エチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルジフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾート、デシルベンゾート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾートなど）、アミド類（N-ジエチルドデカンアミド、N-ジエチルラウリルアミド、N-デカラジシピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノールなど）、脂肪酸カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアセレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アミン誘導体（N-ジブチル-2-ブチル-5-mercaptoアルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約150℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0098】ラテックス分散法の工程、効果および食糧用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願（OLS）第2,541,274

号及び図2,541,230号などに記載されている。また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下または不存在でローダブラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に混合させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かし、親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができる。好ましくは、国際公開番号WO68/00723号明細書の第12-30頁に記載の単粒重合体または共重合体が用いられる。特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーベーパー、直接カラー感光材料、カラーポジフィルム及びカラー反転ベーパーなどを代表例として挙げることができる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D. No. 17643の28頁、及び同No. 18716の64頁7頁右欄から64頁左欄に記載されている。

【0099】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド側の膜厚の総和が25μm以下、好ましくは20μm以下であり、かつ膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下（好ましくは15秒以下）が好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調整下（2日）で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A.Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr. Sci. Eng.）, 19巻, 2号, 124-129頁に記載の型のスエローメーター（膨潤計）を使用することで測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、この1/2の膜厚に到達するまでの時間と定義する。膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬脂剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率は、さらに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚-膜厚）/膜厚に従って計算できる。

【0100】前述のカラー写真感光材料は、前述のR.D. No. 17643の28~29頁、及び同No. 18716の61頁左欄-右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスル

ホムアミドエチルアミン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアミン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0101】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、炭化水素、硫化物塩、ペンゾイミダゾール類、ペンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシアルミン、ジエチルヒドロキシアルミン、亜硫酸塩とドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1,4-ジエチレンジアミン)

【2,2,2】オクタン)類の如き各種保釈剤、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン類のような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレンジアミン、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカプラー、1-フェニル-3-ピラゾリンのような補助現像主剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホカルボン酸に代表されるような各種キレート剤(例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチレンジアミン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-3,3'-ジホスホン酸、4,4'-ジホスホン酸、2,2'-ジスルホベンチルベン系化合物のような蛍光増白剤、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤などを添加してもよい。

【0102】但し、ベンジルアルコールは公害性、調液性及び色汚染防止の点で実質的に含まない方が好ましい。ここで「実質的に」とは、発色現像液1リットル当たり2ml以下(更に好ましくは全く含まない)を意味する。また反転処理を実際する場合に通常黒白現像を行ってから発色現像する。この漂白現像液には、ハイドロキノなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリンなどの3-ピラゾリン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の漂白現像主剤を単独あるいは組み合わせで用いることができる。

【0103】これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以

下であり、補充液中の炭化水素イオン濃度を低減させておくことにより500mg以下にすることもできる。特に、所謂高塩化銀感光材料を用いる場合には、発色現像液中の臭素イオンを低くし、塩化物イオンを比較的多くすることで写真性、処理性に優れ、写真性の劣化を抑えることができるので特に好ましい。そのような場合の補充量は、発色現像液でのオーバーフローが実質的になくなる感光材料1平方メートル当たり約20mlまで減らすことができる。補充量を低減する場合に処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空酸化を防止することが好ましい。また現像液中の炭化水素イオンの新給を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0104】本発明の発色現像液の処理温度は、20~50℃で好ましくは30~45℃である。処理時間は、20秒~5分で、好ましくは30秒~3分であるが、高濃度pHと、かつ発色現像主剤を高濃度にするることにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に進められる(漂白定着処理)、更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着液での処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着液で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、本発明の化合物が用いられるが既知の漂白剤と本発明の効果をそこなわない程度に組み合わせてもよい。組み合わせて使用できる漂白剤としてはフェリシアン化物、重クロム酸塩(鉄(III)もしくはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジメチルピロリン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リン酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などがあげられる。

【0105】これらの漂白液又は漂白定着液のpHは、通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、更に低いpHで処理することもできる。漂白液、漂白定着液及びそれらの前液には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている。米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、DE 17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリン誘導体；米国特許第3,706,501号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-115,235号に記載の硫化物；西独特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合

物；臭化銅イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、亜硫酸特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は基材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。漂白促進剤を漂白液または漂白定着液に使用する時の添加量は 1×10^{-2} モル/リットルが適当であり、 1×10^{-2} 〜0.2モル/リットルが好ましい。

【0106】本発明の漂白定着液には臭化アンモニウムや塩化アンモニウムのようなハロゲン化剤や硝酸アンモニウムなどのpH緩衝剤、硫酸アンモニウムなどの金属腐食防止剤など公知の添加剤を添加することができる。漂白定着液の保濁剤として、亜硫酸塩や亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸塩付加物、スルフィン酸化合物を添加してもよい。また、安定性向上のために、アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸系キレート剤（好ましくは、1-ヒドロキエチルデニン-1, 1-ジオホスホン酸及びN, N, N', N'-エチレンジアミンテトラホスホン酸）を含有することが好ましい。

【0107】漂白定着液は、更に、各種の蛍光増白剤、消泡剤、界面活性剤、ポリニルピロリドン、メタノール等を含有させることができる。本発明の定着能を有する浴には本発明の化合物以外に、既知の定着剤を併用してもよい。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアナミド、チオ尿素類多量の沃化塩等をあげることができる。本発明で用いられる定着液のpHは2〜10であり、4〜9が好ましい。脱膜工程における各処理液の操作はできるだけ強化されていることが、脱膜処理時間短縮の点から好ましい。操作手段としては、特開昭62-183460号や同62-183461号に記載のような方法などが挙げられ、噴流を衝突させる手段の場合には、衝突までの時間は感光材料が処理液に投入してから15秒以内に行うのが好ましい。本発明において発色現像液から漂白定着液へのクロオーバー時間（感光材料がカラー現像液から出て、漂白液に入るまでの空時間）は、漂白剤や感光材料表面の汚れ付着を改良する点で10秒以内が好ましい。ここで、漂白定着液の補液とは、撮影用カラー感光材料（例えば、塗布銀量 $4 \sim 12 \text{ g/m}^2$ ）の場合には 80 ml/m^2 以下が好ましく、カラー印刷紙の場合は、 60 ml/m^2 以下が好ましい。

【0108】本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱膜処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばガラス等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水流タンクの数（段数）、向流、

順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水流タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第54巻、P. 248〜253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0109】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288838号に記載のCaイオン、Mgイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾン化合物やサイアベンダゾール類、塩素イソシアヌレートトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ペンツリアゾール等、塩口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉知事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4〜9であり、好ましくは5〜8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で適宜設定し得るが、一般には、15〜45℃で20秒〜10分、好ましくは25〜40℃で30秒〜5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-22934号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0110】又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリン、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサヒドロトリアジンや-N-メチロール化合物に代表される色素安定化剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、B、I、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜pH調節剤、緩衝剤、殺菌剤、防霉剤、アルカノールアミンや界面活性剤（シリコン系）が好ましい。これに加えることもできる。水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては水道水のほかイオン交換樹脂などによってCaイオン、Mgイオン濃度を 5 mg/l 以下に脱イオン処理した水やハロゲン、無機塩酸溶液等によって殺菌された水を使用するのが好ましい。

【0111】上記水洗及び/又は安定液の補充量は、感光材料単位面積当たりの前浴からの持ち込み量の1〜50倍、好ましくは2〜30倍、より好ましくは2〜15倍である。この補充に伴うオーバーフロー液は脱膜工程他の工程において再利用することもできる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の

目的で発色現象主剤を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現象主剤の各種プレカッサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、例3,342,599号。RD 6,14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現象を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、及び同58-115438号等に記載されている。

【0112】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして樹脂の向上や処理液の安定性の改良を達成することができ。また、感光材料の面露のため西独特許第2,226,770号または米蘭特許第3,674,490号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

【0113】ハロゲン化銀カラー感光材料の1つの例として直接ポジ型ハロゲン化銀を用いたものがある。この感光材料を用いた処理について以下説明する。ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像露光の後、光又は選核剤によるかぶり処理を施した後又は施しながら、芳香族第一級アミン系発色現象薬を含むpH1.5以下の表面現像液で発色現象、漂白・定着処理することにより直接ポジカラー画像を形成することも好ましい。この現象液のpHは1.0～10.0の範囲であるのが更に好ましい。

【0114】本発明におけるかぶり処理は、いわゆる「光かぶり法」と呼ばれる感光層の全面に第二の露光を与える方法及び「化学的かぶり法」と呼ばれる選核剤の存在下に現象処理する方法のうちのどちらを用いてもよい。選核剤およびかぶり光の存在下で現象処理してもよい。また、選核剤を含有する感光材料をかぶり露光してもよい。光かぶり法に関しては、前記の特開昭61-253716号明細書第47頁4行～49頁5行に記載されており、本発明に用いる選核剤に関しては同明細書第49頁6行～77頁2行に記載されており、特に一般式【N-1】と【N-2】で表わされる化合物の使用が好ましい。これらの具体例としては、同明細書第56～58頁に記載の【N-1-1】～【N-1-10】と

同明細書第63～66頁に記載の【N-1-11】～【N-1-12】の使用が好ましい。

【0115】本発明に用いる造核促進剤に関しては、同明細書第68頁11行～71頁3行に記載されており、特にこの具体例としては、同第69～70頁に記載の【A-1】～【A-13】の使用が好ましい。

【0116】

【発明の効果】本発明の方法により、脱銀性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を行うことができる。特に、本発明により低補充化しても定着が遅れることのない処理方法を行うことができる。また、定着液の液安定性も改良することができる。沈殿を大幅に少なくすることができる。

【0117】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0118】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印刷紙を製作した。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー（Ex Y）19、1gおよび色像安定剤（Cod-1）4、4g及び色像安定剤（Cpd-7）0、7gに酢酸エチル27、2ccおよび溶媒（Sol-1）8、2gを加え溶解し、この溶液を10%デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%ゼラチン水溶液185ccに乳分化させた。一方塩化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0、88 μ mのもの、70 μ mのものとの3:7混合物（銀モル比））

粒子サイズ分布の変動係数は0、08と0、10、各乳剤とも臭化銀0、2モルを粒子表面に固着含有）下記に示す増感性増感色素を銀1モル当たり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ2、0 \times 10⁻⁴モル加え、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ2、5 \times 10⁻⁴モル加えた後に硫黄増感を施したものを調製した。前記の乳分化散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成になるように第一塗布液を調製した。

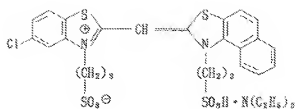
【0119】第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3、5-ジクロロ-4-トリアジンナトリウム塩を用いた。各層の分光増感色素として下記のものを用いた。

増感性乳剤調製

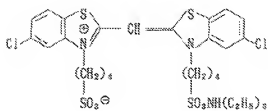
【0120】

【化44】

69



70



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 2.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては各々 2.5×10^{-4} モル)

【0121】 線感性乳剤層

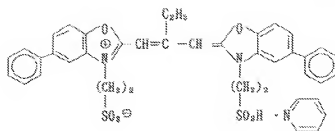
【化45】

【0122】

39

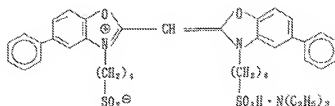
40

50



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、
小サイズ乳剤に対しては 5.9×10^{-4} モル)

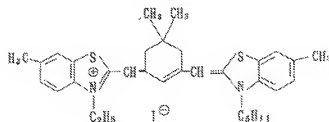
および



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-6} モル、
また小サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-6} モル)

【0123】赤感性乳剤層
【0124】

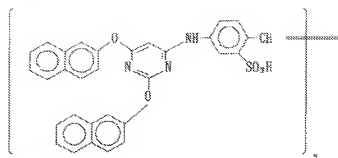
【化46】



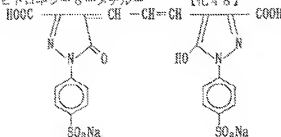
(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 0.9×10^{-4} モル、
また小サイズ乳剤に対しては 1.1×10^{-4} モル)

【0125】赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物を
ハロゲン化銀 1 モル当たり 2.6×10^{-4} モル添加し
た。

【0126】
【化47】



【0127】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感 10
性乳剤層に対し、1ー(5ーメチルウレイドフェニル)
ー5ーメルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀
1モル当たり8、 5×10^{-2} モル、7、 7×10^{-4} モ
ル、2、 5×10^{-4} モル添加した。また、青感性乳剤層
と緑感性乳剤層に対し、4ーヒドロキシー6ーメチルー

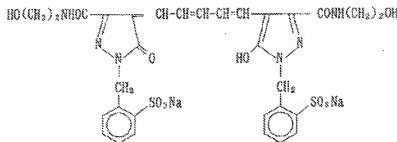


1、3、3a、7ーテトラサインデンをそれぞれハロゲ 15
ン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モルと 2×10^{-4} モル
添加した。イラジエーション防止のために乳剤層に下記
の染料を添加した。

【0128】

【化48】

および



【0129】(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字 20
は塗布量 (g/m^2) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算
塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層〕のポリエチレンに白色顔料 (TiO_2) と青味 25
染料 (酞青) を含む

【0130】

第一層 (青感層)

| | |
|------------------|------|
| 前記塩化銀乳剤 | 0.30 |
| ゼラチン | 1.86 |
| イエローカプラー (E x Y) | 0.82 |
| 色像安定剤 (Cpd-1) | 0.19 |
| 潤滑 (Solv-1) | 0.35 |
| 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.06 |

第二層 (湿色防止層)

| | |
|---------------|------|
| ゼラチン | 0.99 |
| 湿色防止剤 (Cpd-5) | 0.08 |

75

76

溶媒 (Sol v-1)

0.10

溶媒 (Sol v-4)

0.08

【0131】

第三層 (緑感層)

塩化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ 0.55 μm のものと、0.39 μm のものと 1:3 混合物 (Ag モル比)、粒子サイズ分布の変動係数は 0.10 と 0.08、各乳剤とも Ag Br 0.8 モル% を粒子表面に局在含有させた)

0.12

ゼラチン

1.24

マゼンタカラー (Ex M)

0.20

色像安定剤 (Cpd-2)

0.03

色像安定剤 (Cpd-3)

0.15

色像安定剤 (Cpd-4)

0.02

色像安定剤 (Cpd-9)

0.02

溶媒 (Sol v-2)

0.40

第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

1.58

紫外線吸収剤 (UV-1)

0.47

褐色防止剤 (Cpd-5)

0.05

溶媒 (Sol v-5)

0.24

【0132】

第五層 (赤感層)

塩化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ 0.58 μm のものと、0.45 μm のものと 1:4 混合物 (Ag モル比)、粒子サイズ分布の変動係数は 0.09 と 0.11、各乳剤とも Ag Br 0.6 モル% を粒子表面に局在含有させた)

0.23

ゼラチン

1.34

シアンカラー (Ex C)

0.32

色像安定剤 (Cpd-6)

0.17

色像安定剤 (Cpd-7)

0.40

色像安定剤 (Cpd-8)

0.04

溶媒 (Sol v-6)

0.15

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

0.53

紫外線吸収剤 (UV-1)

0.16

褐色防止剤 (Cpd-5)

0.02

溶媒 (Sol v-5)

0.08

第七層 (保護層)

ゼラチン

1.33

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)

0.17

流動パラフィン

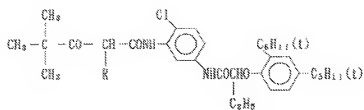
0.03

【0133】以下に上記で使用した化合物について列記する。

【0134】

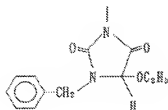
【化49】

(E x Y) イエローカブラー

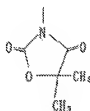


と

R =



R =

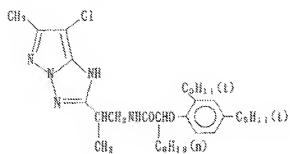


との 1 : 1 混合物 (モル比)

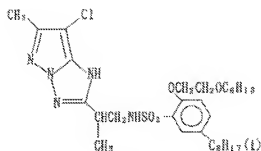
【0135】

【化50】

(E x M) マゼンタカプラー



と



の 1 : 1 混合物 (モル比)

【0136】

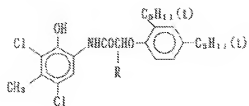
【化51】

30

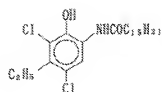
40

50

(Ex C) シアンカブラー

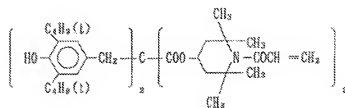
R = C₂H₅ と C₄H₉

と



の各々重量で 2 : 4 : 4 の混合物

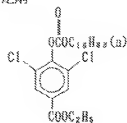
(Cpd-1) 色像安定剤



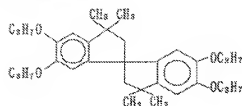
【0137】

【化52】

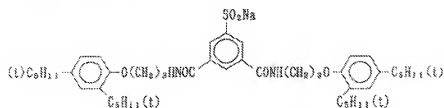
(C p d - 2) 色像安定剤



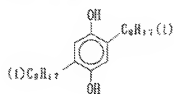
(C p d - 3) 色像安定剤



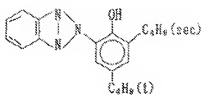
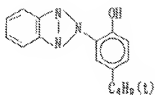
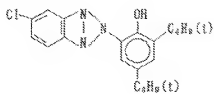
(C p d - 4) 色像安定剤



(C p d - 5) 混色防止剤

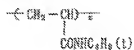


(C p d - 6) 色像安定剤



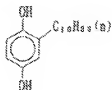
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

(C p d - 7) 色像安定剤

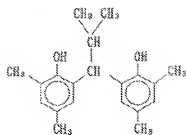


平均分子量 80,000

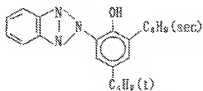
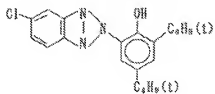
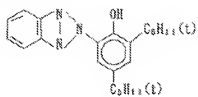
(C p d - 8) 色像安定剤



〈Cpd - 9〉 色像安定剤



〔UV - 1〕 紫外線吸収剤



の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

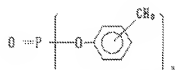
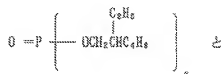
〔0140〕

〔化55〕

(Sol v-1) 溶媒

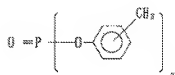


(Sol v-2) 溶媒



の 2 : 1 混合物 (容量比)

(Sol v-4) 溶媒



【0141】

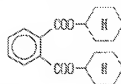
(Sol v-5) 溶媒



30

【化56】

(Sol v-6) 溶媒



【0142】上記の様に作製した試料に炭素後、
機露光を与え、ペーパー処理機を用い、下記の処理工
程にて漂白剤溶液の補充量が、タンク容量の二倍になるま
で連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その

後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理
を行った。

【0143】

| 処理工程 | 温 度 | 時 間 | 補充液* | タンク容量 (リットル) |
|-------|------|------|-------|--------------|
| カラー現像 | 3.9℃ | 4.5秒 | 7.0ml | 2.0 |
| 漂白定着 | 3.5℃ | 3.0秒 | 6.0ml | 2.0 |
| リンス① | 3.5℃ | 2.0秒 | — | 1.0 |
| リンス② | 3.5℃ | 2.0秒 | — | 1.0 |
| リンス③ | 3.5℃ | 2.0秒 | 360ml | 1.0 |
| 乾 燥 | 8.0℃ | 6.0秒 | | |

(リンス③→④への3タンク向流方式とした)

* 感光材料1㎡あたりの補充量

※上記より1mlに加えて、リンス②より感光材料1㎡あたり120mlを流しこんだ

【0144】

| カラー現像液 | タンク液 | 補充液 |
|--|--------|--------|
| 水 | 700ml | 700ml |
| ジエチレントリアミン五酢酸 | 0.4g | 0.4g |
| N, N, N-トリメチレンホスホン酸 | 4.0g | 4.0g |
| 1-ヒドロキシエチルピペリン-1, 1-ジホスホン酸 | 0.4g | 0.4g |
| トリエタノールアミン | 12.0g | 12.0g |
| 塩化カリウム | 6.5g | — |
| 臭化カリウム | 0.03g | — |
| 炭酸カリウム | 27.0g | 27.0g |
| 蛍光増白剤 (WHITEX 48 住友化学製) | 1.0g | 3.0g |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.1g | 0.1g |
| N, N-ビス (スルホエチル) ヒドロキシルアミン | 10.0g | 13.0g |
| N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩 | 5.0g | 11.5g |
| 水を加えて | 1000ml | 1000ml |
| pH (25℃) | 10.10 | 11.10 |

【0145】

29

| 漂白定着液 | タンク液 | 補充液 |
|-------------------------|--------|---------|
| 水 | 500ml | 1000ml |
| 定着剤 (表1参照) | 0.5モル | 1.25モル |
| 一般式Bの化合物 | 0.05モル | 0.125モル |
| 亜硫酸アンモニウム | 40g | 100g |
| (定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用) | | |
| 漂白剤 (表1参照) | 0.15モル | 0.37モル |
| キレート剤 (漂白剤と同種のもの) | 0.02モル | 0.04モル |
| 臭化アンモニウム | 40g | 75g |
| 硝酸 (67%) | 30g | 65g |
| 水を加えて | 1000ml | 1000ml |
| pH (25℃) (酢酸、アンモニアにて調整) | 5.8 | 5.6 |

【0146】リンス液 (タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々3ppm以下)

【0147】 (耐銀性能の評価) ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、蛍光X線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

【0148】 (漂白かぶりの評価) ランニング処理終了直後の試料 (像露光したフィルム) について、富士写真フィルム (株) 製写真濃度計 FSD103を用いて、

マゼンタの最小濃度(Dmin)を測定した。

【0149】 (液安定性の評価) ランニング処理後の漂白定着液について、沈澱の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈澱なし：○、○～△は実用上許容レベル内である。少量の沈澱：△、多量の沈澱：×

結果を表1に示す。

【0150】

【表1】

表 1

| No. | 漂白剤 (Fe(III)塩) | 定着剤 | 一般式 B | 残存量 μg/cm ² | 濃度 (line) | 漂白定着 液沈着 | 備 考 |
|-----|-------------------|---------|----------|---------------------------|--------------|-------------|-----|
| 1 | EDTA | ATS | — | 8.5 | 0.15 | △ | 比較例 |
| 2 | 1,3-PDTA | " | — | 1.1 | 0.25 | × | " |
| 3 | III-5 | " | — | 1.0 | 0.14 | × | " |
| 4 | IV-2 | " | — | 1.0 | 0.13 | × | " |
| 5 | EDTA | A-1 | — | 8.6 | 0.15 | ○～△ | " |
| 6 | 1,3-PDTA | " | — | 1.0 | 0.25 | ○～△ | " |
| 7 | III-5 | " | — | 0.6 | 0.08 | ○～△ | 本発明 |
| 8 | IV-2 | " | — | 0.7 | 0.09 | ○～△ | " |
| 9 | EDTA | ATS/A-1 | — | 1.0 | 0.14 | △ | 比較例 |
| 10 | 1,3-PDTA | " | — | 0.5 | 0.25 | × | " |
| 11 | III-5 | " | — | 0.2 | 0.08 | ○～△ | 本発明 |
| 12 | IV-2 | " | — | 0.1 | 0.09 | ○～△ | " |
| 13 | III-5 | " | B-1 | 0.2 | 0.06 | ○ | " |
| 14 | IV-2 | " | " | 0.1 | 0.09 | ○ | " |
| 15 | EDTA | ATS/A-2 | — | 1.0 | 0.15 | △ | 比較例 |
| 16 | 1,3-PDTA | " | — | 0.8 | 0.25 | × | " |
| 17 | I-2 | " | — | 0.2 | 0.09 | ○～△ | 本発明 |
| 18 | II-3 | " | — | 0.1 | 0.09 | ○～△ | " |
| 19 | I-2 | " | B-2 | 0.2 | 0.09 | ○ | " |
| 20 | II-3 | " | " | 0.1 | 0.09 | ○ | " |

ATS:チオ硫酸アンモニウム, ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

0.45モル、0.05モル添加した。

【0151】表1よりわかるように、本発明に従えば、脱銀性、漂白カブリ、漂白定着液の安定性のいずれにも良好な結果が得られることがわかる。特にATSと本発明の一般式Aの化合物を併用すると、脱銀性がさらに改良され、一般式Bの化合物の共存により漂白定着液での沈降も余なくなる。

【0152】実施例2

実施例1において、III-5の漂白剤を化合物—1—
4、1—6、1—7、1—12、1—13、II-2、I
II-1、II-2、III-6、III-7、III-11、
III-18、III-19、IV-1、IV-4、IV-5、V
—1、V-2のFe(III)塩にそれぞれ代えて、実施例1
と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な
結果が得られた。

【0153】実施例3

第1層：ハレーション防止層

黑色コロイド銀

ゼラチン

実施例1において、A-1の定着剤をA-11、A-2
7、A-36にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験
を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果が得られ
た。

【0154】実施例4

下塗り層を施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、
下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材
料である試料101を作成した。

(感光層の組成)塗布量はハロゲン化銀およびコロイド
銀についてはg/㎡単位で表した銀の量を、またカブラ
ー、添加剤およびゼラチンについてはg/㎡単位で表し
た量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化
銀1モルあたりのモル数で示した。

【0155】

銀塗布量 0.20

2.20

95

| | |
|--------|----------------------|
| UV-1 | 0.11 |
| UV-2 | 0.20 |
| Cpd-1 | 4.0×10^{-2} |
| Cpd-2 | 1.9×10^{-3} |
| Solv-1 | 0.30 |
| Solv-2 | 1.2×10^{-2} |

第2層：中間層

| | |
|---------------------------------------|----------------------|
| 微粒子沃臭化銀 (AgI 1.0モル% 球相当径0.07 μ m) | 銀塗布量 |
| | 0.15 |
| ゼラチン | 1.00 |
| ExC-4 | 6.0×10^{-3} |
| Cpd-3 | 2.0×10^{-2} |

【0156】

第3層：第1赤感乳剤層

| | |
|--|------|
| 沃臭化銀乳剤 (AgI 5.0モル%、表面高AgI型、球相当径0.9 μ m、球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直径/厚み比7.5) | 銀塗布量 |
| | 0.42 |
| 沃臭化銀乳剤 (AgI 4.0モル%、内部高AgI型、球相当径0.4 μ m、球相当径の変動係数18%、十四面体粒子) | 銀塗布量 |
| | 0.40 |
| ゼラチン | 1.90 |

| | |
|--------|-------------------------|
| ExS-1 | 4.5×10^{-4} モル |
| ExS-2 | 1.5×10^{-4} モル |
| ExS-3 | 4.0×10^{-5} モル |
| ExC-1 | 0.65 |
| ExC-3 | 1.0×10^{-2} |
| ExC-4 | 2.3×10^{-2} |
| Solv-1 | 0.32 |

第4層：第2赤感乳剤層

| | |
|---|-------------------------|
| 沃臭化銀乳剤 (AgI 8.5モル%、内部高AgI型、球相当径1.0 μ m、球相当径の変動係数25%、板状粒子、直径/厚み比3.0) | 銀塗布量 |
| | 0.85 |
| ゼラチン | 0.91 |
| ExS-1 | 3.0×10^{-4} モル |
| ExS-2 | 1.0×10^{-4} モル |
| ExS-3 | 3.0×10^{-5} モル |
| ExC-1 | 0.13 |
| ExC-2 | 6.2×10^{-2} |
| ExC-4 | 4.0×10^{-2} |
| Solv-1 | 0.10 |

第5層：第3赤感乳剤層

| | |
|--|-------------------------|
| 沃臭化銀乳剤 (AgI 11.3モル%、内部高AgI型、球相当径1.4 μ m、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直径/厚み比6.0) | 銀塗布量 |
| | 1.50 |
| ゼラチン | 1.20 |
| ExS-1 | 2.0×10^{-4} モル |
| ExS-2 | 6.0×10^{-5} モル |
| ExS-3 | 2.0×10^{-5} モル |
| ExC-2 | 8.5×10^{-2} |
| ExC-5 | 7.3×10^{-2} |

| 97 | 98 |
|---------|----------------------|
| Sol v-1 | 0.12 |
| Sol v-2 | 0.12 |
| 第6層：中間層 | |
| ゼラチン | 1.00 |
| Cpd-4 | 8.0×10^{-2} |
| Sol v-1 | 8.0×10^{-2} |

【0157】

第7層：第1線感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 5.0モル%、表面高AgI型、球相当径0.9 μ m、球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直径/厚み比7.0)

銀塗布量 0.28
沃臭化銀乳剤 (AgI 4.0モル%、内部高AgI型、球相当径0.4 μ m、球相当径の変動係数18%、十四面体粒子)

| | |
|---------|-------------------------|
| 銀塗布量 | 0.16 |
| ゼラチン | 1.20 |
| Ex S-4 | 5.0×10^{-3} モル |
| Ex S-5 | 2.0×10^{-4} モル |
| Ex S-6 | 1.0×10^{-3} モル |
| Ex M-1 | 0.30 |
| Ex M-2 | 0.10 |
| Ex M-5 | 3.5×10^{-2} |
| Sol v-1 | 0.20 |
| Sol v-3 | 3.0×10^{-2} |

【0158】

第8層：第2線感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 8.5モル%、内部高AgI型、球相当径1.0 μ m、球相当径の変動係数25%、板状粒子、直径/厚み比3.0)

| | |
|---------|-------------------------|
| 銀塗布量 | 0.57 |
| ゼラチン | 0.45 |
| Ex S-4 | 3.5×10^{-4} モル |
| Ex S-5 | 1.4×10^{-4} モル |
| Ex S-6 | 7.0×10^{-5} モル |
| Ex M-1 | 0.12 |
| Ex M-2 | 7.1×10^{-3} |
| Ex M-3 | 3.5×10^{-2} |
| Sol v-1 | 0.15 |
| Sol v-3 | 1.0×10^{-2} |

第9層：中間層

| | |
|---------|----------------------|
| ゼラチン | 0.50 |
| Sol v-1 | 2.0×10^{-2} |

第10層：第3線感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 11.3モル%、内部高AgI型、球相当径1.4 μ m、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直径/厚み比6.0)

| | |
|--------|-------------------------|
| 銀塗布量 | 1.30 |
| ゼラチン | 1.20 |
| Ex S-4 | 2.0×10^{-4} モル |
| Ex S-5 | 8.0×10^{-6} モル |
| Ex S-6 | 8.0×10^{-3} モル |
| Ex M-4 | 4.5×10^{-4} |
| Ex M-6 | 1.0×10^{-2} |

66

100

| | |
|--------|----------------------|
| Ex C-2 | 4.5×10^{-2} |
| Cpd-5 | 1.0×10^{-2} |
| Solv-1 | 0.25 |

【0159】

第11層：イエローフィルター層

| | |
|--------|----------------------|
| ゼラチン | 0.50 |
| Cpd-6 | 5.2×10^{-2} |
| Solv-1 | 0.12 |

第12層：中間層

| | |
|-------|------|
| ゼラチン | 0.45 |
| Cpd-3 | 0.10 |

【0160】

第13層：第1青感乳剤層

沃炭化銀乳剤（Ag 1 2モル%、均一Ag 1型、球相当径0.55 μ m、球相当径の変動係数25%、平板状粒子、直径/厚み比7.0）

| | |
|--------|-------------------------|
| 銀塗布量 | 0.20 |
| ゼラチン | 1.00 |
| Ex S-7 | 3.0×10^{-4} モル |
| Ex Y-1 | 0.60 |
| Ex Y-2 | 2.3×10^{-2} |
| Solv-1 | 0.15 |

第14層：第2青感乳剤層

沃炭化銀乳剤（Ag 1 19.0モル%、内部高Ag 1型、球相当径1.0 μ m、球相当径の変動係数16%、八面体粒子）

| | |
|--------|-------------------------|
| 銀塗布量 | 0.19 |
| ゼラチン | 0.35 |
| Ex S-7 | 2.0×10^{-4} モル |
| Ex Y-1 | 0.22 |
| Solv-1 | 7.0×10^{-2} |

【0161】

35

第15層：中間層

微粒子沃炭化銀（Ag 1 2モル%、均一Ag 1型、球相当径0.13 μ m）

| | |
|------|------|
| 銀塗布量 | 0.20 |
| ゼラチン | 0.35 |

第16層：第3青感乳剤層

沃炭化銀乳剤（Ag 1 14.0モル%、内部高Ag 1型、球相当径1.7 μ m、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直径/厚み比5.0）

| | |
|--------|-------------------------|
| 銀塗布量 | 1.55 |
| ゼラチン | 1.00 |
| Ex S-8 | 1.5×10^{-4} モル |
| Ex Y-1 | 0.21 |
| Solv-1 | 7.0×10^{-2} |

【0162】

第17層：第1保護層

| | |
|--------|----------------------|
| ゼラチン | 1.80 |
| UV-1 | 0.13 |
| UV-2 | 0.21 |
| Solv-1 | 1.0×10^{-2} |
| Solv-2 | 1.0×10^{-2} |

第18層：第2保護層

微粒子塩化銀（球相当径 0.07 μm ）

ゼラチン

B-1（直径 1.5 μm ）

B-2（直径 1.5 μm ）

E-3

W-1

H-1

Cpd-7

銅塗布量

0.36

0.70

2.0×10^{-2}

0.15

3.0×10^{-2}

2.0×10^{-2}

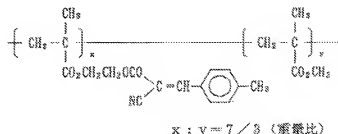
0.35

1.00

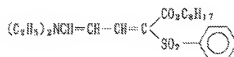
【0165】こうして作成した試料には、上記の他に、1、2-ベンズインチアゾリン-3-オン（ゼラチンに対して平均200 ppm）、 α -ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート（同約1,000 ppm）、および2-フェノキシエタノール（同約10,000 ppm）が添加された。さらにB-4、B-5、W-2、W-3、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13および鉄塩、銅塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。以下に上記で利用した化合物について列記する。

【0164】

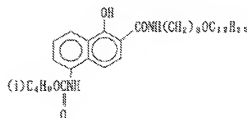
【化57】



UV-2



ExC-1



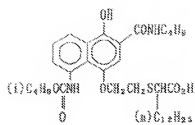
【0165】

【化58】

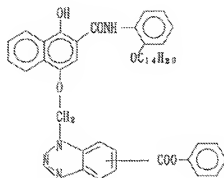
193

194

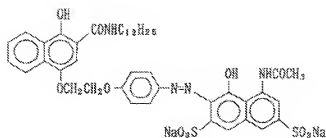
E x C - 2



E x C - 3



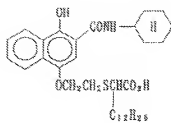
E x C - 4



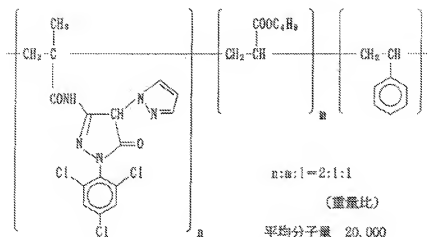
【0166】

【化59】

Ex C-5



Ex M-1



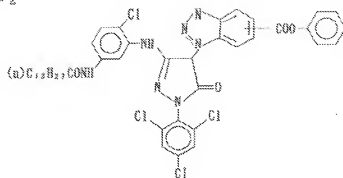
【0167】

90 【化60】

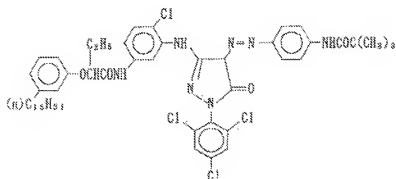
197

106

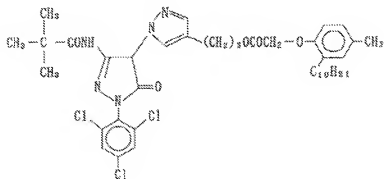
Ex M-2



Ex M-3



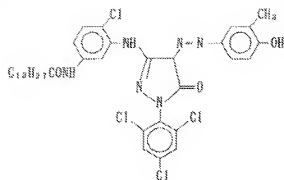
Ex M-4



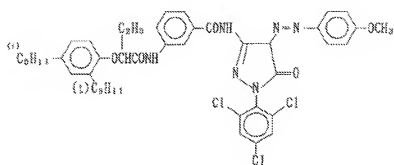
【0168】

【化6】

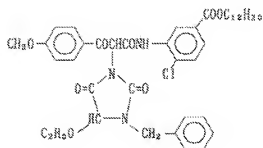
E x M - 5



E x M - 6



E x Y - 1



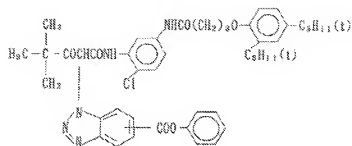
【0169】

【化62】

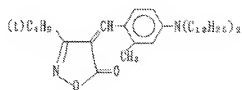
111

112

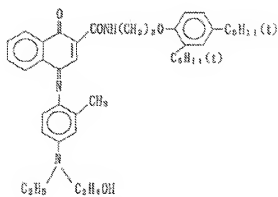
E X Y-2



C p d-1



C p d-2



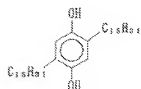
【0170】

【化63】

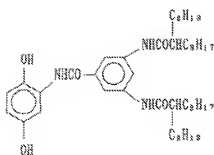
113

114

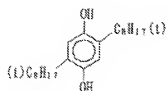
C p d - 3



C p d - 4



C p d - 5



C p d - 6



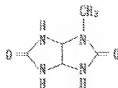
【0171】

【化64】

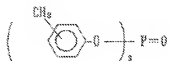
115

116

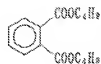
Cpd-7



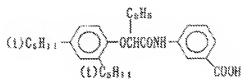
Solv-1



Solv-2



Solv-3



【0172】

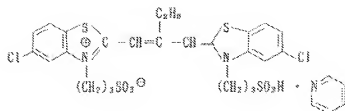
36 【化65】

40

50

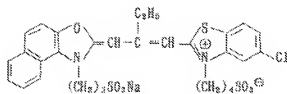
117

E x S - 1

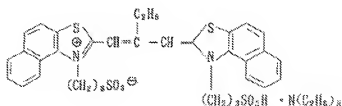


118

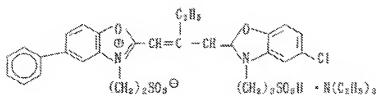
E x S - 2



E x S - 3



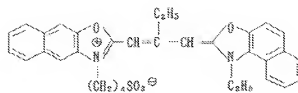
E x S - 4



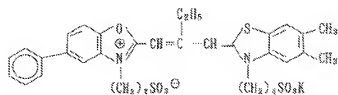
【0173】

【化66】

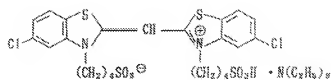
E x S - 5



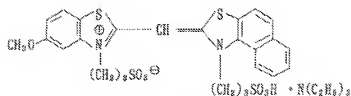
E x S - 6



E x S - 7



E x S - 8

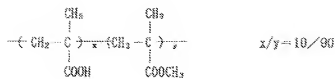


【0174】

【化67】

121

B-1

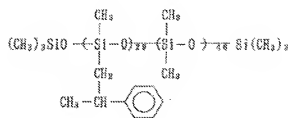


122

B-2



B-3



B-4



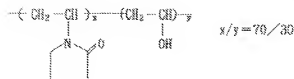
【0175】

【化68】

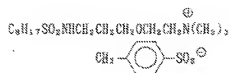
123

124

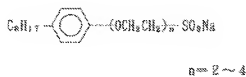
B-5



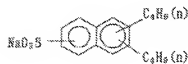
W-1



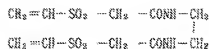
W-2



W-3

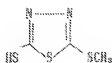


H-1

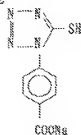


[0176]

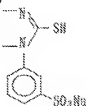
F-1



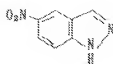
F-2



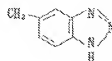
F-3



F-4



F-5

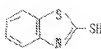


125

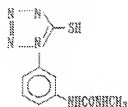
126

【0177】

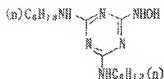
F-6



F-8



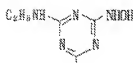
F-10



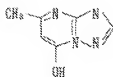
【0178】

【化71】

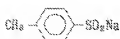
F-11



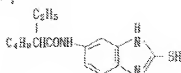
F-12



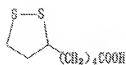
F-13



F-7 【化70】



F-9



【0179】上記の様にして作製した試料を脱脂後、像様露光を与え、ネガ線自現機を用い、下記の処理工程にて漂白定着液の補充量が、タンク容量の二倍になるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

30 【0180】

40

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充量 | タンク容量 (リットル) |
|-------|---------|-------|--------|--------------|
| 露光現像 | 38.0 °C | 3分05秒 | 600 ml | 17 |
| 漂白定着① | 38.0 °C | 50秒 | — | 5 |
| 漂白定着② | 38.0 °C | 50秒 | 400 ml | 5 |
| 水洗 | 38.0 °C | 30秒 | 900 ml | 3 |

127

128

| | | | | |
|------|-------|-----|--------|---|
| 安 定① | 38.0℃ | 20秒 | — | 3 |
| 安 定② | 38.0℃ | 20秒 | 560 ml | 3 |
| 乾 燥 | 80℃ | 60秒 | | |

*感光材料1㎡当たりの補充量

漂白定着液、安定液は常からゆへの向流方式である。また、現像液の漂白定着工程への持ち込み量、漂白定着液②の水洗工程への持ち込み量は感光材料1㎡当たりそれぞれ65ml、50mlであった。また、クロスオーバーの

時間はいつでも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。以下に処理液の組成を示す。

【0181】

| 発色現像液 | スタート液 | 補充液 |
|--|--------|--------|
| ジエチレントリアミン五酢酸 | 2.0g | 2.0g |
| 1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸 | 3.3g | 3.3g |
| 亜硫酸ナトリウム | 3.9g | 5.1g |
| 炭酸カリウム | 37.5g | 39.0g |
| 臭化カリウム | 1.4g | 0.4g |
| ヨウ化カリウム | 1.3mg | — |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2.4g | 3.3g |
| 2-メチル-4-（N-エチル-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ）アニリン硫酸塩 | 4.5g | 5.0g |
| 水を加えて | 1000ml | 1000ml |
| pH（25℃） | 10.05 | 10.05 |

【0182】

| 漂白定着液 | スタート液 | 補充液 |
|-------------------------|--------|--------|
| 定着剤（表2参照） | 1.3モル | 1.9モル |
| 一般式Bの化合物 | 0.1モル | 0.25モル |
| 亜硫酸アンモニウム | 40g | 100g |
| （定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用） | | |
| 漂白剤（表2参照） | 0.15モル | 0.23モル |
| キレート剤（漂白剤と同種のもの） | 0.05モル | 0.08モル |
| 臭化アンモニウム | 80g | 120g |
| 酢酸 | 40g | 60g |
| 水を加えて | 1000ml | 1000ml |
| pH（25℃）（酢酸、アンモニアにて調整） | 5.8 | 5.6 |

【0183】水洗水

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトI R-120B）とOH型強塩基型アニオン交換樹脂（同アンバーライトI KA-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及び

マグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添加した。この液のpHは5.5～7.5の範囲にあった。

【0184】

| 安定液 | スタート液/補充液共通 |
|--------------------------|-------------|
| p-トルエンスルフィン酸ナトリウム | 0.1g |
| ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル | 0.2g |
| （平均重合度 10） | |
| エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 | 0.05g |
| ホルマリン | 0.02モル |
| 水を加えて | 1リットル |
| pH [アンモニア水、酢酸で調整] | 7.2 |

【0185】（耐銀性能の評価）ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、蛍光X線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

【0186】（漂白かぶりの評価）ランニング処理終了直後の試料（像被露光したフィルム）について、富士写

真フィルム（株）製写真濃度計SD103を用いて、マゼンタの最小濃度(Dm)を測定した。

【0187】（液安定性の評価）ランニング処理後の漂白定着液について、沈澱の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈降なし：○、○～△：実用上許容レベル内、少量の沈
 降：△、多量の沈降：×
 結果を表2に示す。

【0188】

【表2】

表2

| No. | 漂白剤 (Fe(III)塩) | 定着剤 | 一般式 | | 残存薬量 mg/l | 沈降時間 (min) | 漂白定着 評価結果 | 備 考 |
|-----|-------------------|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|-----|
| | | | B | μg/cm ² | | | | |
| 1 | EDTA | ATS | — | 100.9 | 0.30 | △ | 比較例 | |
| 2 | 1,3-PDTA | — | — | 15.9 | 0.35 | × | — | |
| 3 | III-6 | — | — | 14.2 | 0.27 | × | — | |
| 4 | IV-4 | — | — | 14.5 | 0.29 | × | — | |
| 5 | EDTA | A-1 | — | 75.9 | 0.28 | ○～△ | — | |
| 6 | 1,3-PDTA | — | — | 10.5 | 0.44 | ○～△ | — | |
| 7 | III-6 | — | — | 1.9 | 0.20 | ○～△ | — | 本発明 |
| 8 | IV-4 | — | — | 1.6 | 0.23 | ○～△ | — | — |
| 9 | EDTA | ATS/A-1 | — | 94.0 | 0.33 | △ | 比較例 | |
| 10 | 1,3-PDTA | — | — | 14.6 | 0.40 | × | — | |
| 11 | III-6 | — | — | 0.6 | 0.20 | ○～△ | — | 本発明 |
| 12 | IV-4 | — | — | 0.5 | 0.21 | ○～△ | — | — |
| 13 | III-6 | — | B-1 | 0.6 | 0.20 | ○ | — | — |
| 14 | IV-4 | — | — | 0.5 | 0.21 | ○ | — | — |
| 15 | EDTA | ATS/A-27 | — | 82.0 | 0.31 | △ | 比較例 | |
| 16 | 1,3-PDTA | — | — | 15.3 | 0.41 | × | — | |
| 17 | V-1 | — | — | 0.6 | 0.22 | ○～△ | — | 本発明 |
| 18 | III-7 | — | — | 0.6 | 0.21 | ○～△ | — | — |
| 19 | V-1 | — | B-36 | 0.6 | 0.22 | ○ | — | — |
| 20 | III-7 | — | — | 0.6 | 0.21 | ○ | — | — |

ATS:チオ硫酸アンモニウム,ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.3モル添加した。

【0189】表2よりわかるように、実施例1と同様本発明に従えば、脱脂性、漂白力、漂白定着液の安定性のいづれにも良好な結果が得られることがわかる。

【0190】実施例5

実施例4において、III-6の漂白剤を化合物I-2、I-6、I-12、II-2、II-5、II-18、III-10、IV-2、IV-5、V-2のFe(III)塩にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

【0191】実施例6

実施例4において、A-1の定着剤をA-2、A-4、

A-7、A-9、A-11、A-13、A-16、A-19、A-24、A-26、A-33、A-36にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

【0192】実施例7

実施例4の試料を用いて、下記の処理工程にて漂白液の補充量が、タンク容量の二倍になるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

【0193】

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充量 | タンク容量 (リットル) |
|------|-------|-------|--------|--------------|
| 発色現像 | 38.0℃ | 3分05秒 | 600 ml | 17 |
| 漂 白 | 38.0℃ | 1分 | 200 ml | 5 |
| 定 着 | 38.0℃ | 1分10秒 | 400 ml | 5 |

131

| | | |
|------|-------|-----|
| 水 洗 | 38.0℃ | 30秒 |
| 安 定① | 38.0℃ | 20秒 |
| 安 定② | 38.0℃ | 20秒 |
| 乾 燥 | 80℃ | 60秒 |

*感光材料1㎡当たりの補充量

安定液は③から⑤への向流方式である。また、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料1㎡当たりそれぞれ65ml、50ml、50mlであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも5秒であり、この

132

時間は前工程の処理時間に包含される。以下に漂白液、定着液の組成を示す。他の液組成は、実施例4と同じである。

【0194】

| 漂白液 | スタート液 | 補充液 |
|----------------|--------|-------|
| 漂白剤 (表3参照) | 0.33モル | 0.5モル |
| 臭化アンモニウム | 80g | 120g |
| 硫酸アンモニウム | 15g | 25g |
| ヒドロキシ酢酸 | 50g | 75g |
| 酢酸 | 40g | 60g |
| 水を加えて | 1リットル | 1リットル |
| pH (アンモニア水で調整) | 4.3 | 4.0 |

【0195】

| 定着液 | スタート液 | 補充液 |
|-------------------------|-------|--------|
| 定着剤 (表3参照) | 1.2モル | 1.8モル |
| 一般式Bの化合物 | 0.1モル | 0.25モル |
| 亜硫酸アンモニウム | 40g | 100g |
| (定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用) | | |
| イミダゾール | 17g | 26g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 13g | 20g |
| 水を加えて | | |
| pH (アンモニア水、酢酸で調整) | 7.0 | 7.4 |

【0196】脱銀性能、漂白カブリ、定着液の安定性について、実施例4と同様の評価を行った。結果を表3に

【0197】

【表3】

表 3

| No | 漂白剤 (Fe(III)塩) | 定着剤 | 一般式 | 残存薬量 B $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | Fe/2 (Dmin) | 定着性 成 績 | 備 考 |
|----|-------------------|---------|-----|--|----------------|------------|-----|
| 1 | EDTA | ATS | — | 120.0 | 0.34 | △ | 比較例 |
| 2 | 1,3-PDTA | " | — | 20.0 | 0.36 | × | " |
| 3 | III-5 | " | — | 16.0 | 0.28 | × | " |
| 4 | IV-2 | " | — | 15.3 | 0.27 | × | " |
| 5 | EDTA | A-1 | — | 97.0 | 0.29 | ○~△ | " |
| 6 | 1,3-PDTA | " | — | 14.3 | 0.35 | ○~△ | " |
| 7 | III-5 | " | — | 1.3 | 0.22 | ○~△ | 本発明 |
| 8 | IV-2 | " | — | 1.5 | 0.23 | ○~△ | " |
| 9 | EDTA | ATS/A-1 | — | 93.0 | 0.26 | △ | 比較例 |
| 10 | 1,3-PDTA | " | — | 12.8 | 0.34 | × | " |
| 11 | III-5 | " | — | 1.0 | 0.30 | ○~△ | 本発明 |
| 12 | IV-2 | " | — | 1.1 | 0.30 | ○~△ | " |
| 13 | III-5 | " | B-1 | 1.0 | 0.20 | ○ | " |
| 14 | IV-2 | " | " | 1.1 | 0.20 | ○ | " |
| 15 | EDTA | ATS/A-2 | — | 95.0 | 0.27 | △ | 比較例 |
| 16 | 1,3-PDTA | " | — | 13.7 | 0.33 | × | " |
| 17 | I-2 | " | — | 1.1 | 0.21 | ○~△ | 本発明 |
| 18 | II-3 | " | — | 1.1 | 0.22 | ○~△ | " |
| 19 | I-2 | " | B-2 | 1.1 | 0.21 | ○ | " |
| 20 | II-3 | " | " | 1.1 | 0.21 | ○ | " |

ATS:ナオ硫酸アンモニウム、ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.3 モル添加した。

【0198】表3よりわかるように、本発明に従えば、
脱色性、漂白カブリ、定着性の安定性のいずれにも良好

な結果が得られることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 佳弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内